

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-54334

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月28日

C 07 C 51/12  
B 01 J 27/13  
31/16  
31/28  
C 07 C 53/08

8318-4H  
7059-4G  
7059-4G  
7059-4G  
8318-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 カルボン酸の製造法

⑮ 特 願 昭58-161669

⑯ 出 願 昭58(1983)9月2日

⑰ 発 明 者 小 山 弘 姫路市余部区上余部500  
⑱ 発 明 者 小 島 秀 隆 姫路市増位新町1-8-1  
⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地  
会社  
⑳ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

カルボン酸の製造法

2. 特許請求の範囲

ロジウム成分及びヨウ化アルキル又は臭化アルキルであるハロゲン化アルキル成分を含有する触媒系と、水の存在下、アルコール又はその誘導体を一酸化炭素と反応させてカルボン酸を製造する液相カルボニル化反応において、上記ロジウム・ハロゲン化アルキル触媒系にヨウ化物塩を添加し、その添加によりカルボニル化反応液中のヨウ素イオン濃度を0.3モル/l以上を保つことを特徴とするカルボン酸の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、酢酸などのカルボン酸の製法に関するものである。カルボン酸は有用な工業薬品であり、特に酢酸はメタノールのカルボニル化などの方法で工業的に大量に生産されている。

アルコール又はその誘導体をロジウム化合物とハロゲン化合物の存在下一酸化炭素と反応

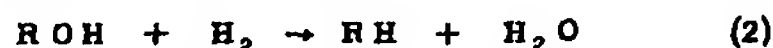
させてカルボン酸及びそのエステルを製造する方法は特公昭47-3884号公報などで知られている。原料としては通常アルコールの形で反応系に仕込まれ、反応式も形式的にはアルコールと一酸化炭素とによつてカルボン酸又はそのエステルが得られるが、反応機構的にはハロゲン化アルキルを経てカルボニル化が進行するとされており(Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15(1), 46, 1976)、アルコールの他にもエステル、エーテルの如き反応系中でハロゲン化アルキルになり得るアルコールの誘導体を用いてもカルボン酸又はそのエステルが得られることが知られている。本発明のカルボン酸又はそのエステルの製造方法はこのように反応原料をアルコールの他に、アルキルエステル、アルキルエーテル、アルキルハライドのようなアルコール誘導体の形で反応系に仕込む場合にも適用される。反応成分の非限定的例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオー

ルなどのアルコール、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル誘導体、ヨウ化メチル、臭化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどのハライド誘導体及びジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、などのエーテル誘導体及び特公昭47-3334号公報に記載のアルコール及びアルコール誘導体などが含まれる。

前記のカルボニル化反応に際しては触媒量のロジウム化合物が用いられるが、反応系内ではロジウム化合物はハロゲン及び一酸化炭素の配位したハロゲノロジウムカルボニル錯体として存在し、これがカルボニル化反応の触媒作用を示すとされている(例えば Adv. Organometall. Chem., 17, 255, 1979)。又、ハロゲノロジウムカルボニル錯体以外のロジウム化合物も反応条件下ではハロゲノロジウムカルボニル錯体に変化することが知られている(例えば、Adv. Organometall. Chem., 17, 255, 1979)。本発明のロジウム成分としてはハロゲノロジウ

- 3 -

素化されることが知られている(例えば、J. Organometall. Chem., 236, 0-23, 1982)。



(式中Rはアルキル基を示す)

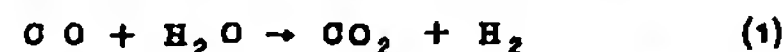
以上の如く従来のカルボニル化反応はシフト反応が併発するために原料である一酸化炭素の損失があり、更に発生した水素によつて又もうひとつの原料であるアルコールの損失を招くという重大な欠点がある。更に、反応ガスを循環使用する一般の工業的カルボニル化反応においては、シフト反応によつてその反応ガス中に実質的に不用な二酸化炭素及び有害な水素の蓄積を招き、その結果反応に必要な一酸化炭素分圧を確保するために不必要な反応ガスのパーシヤ反応圧力の高圧化などを行なう必要が生じるといふ重大な欠点もある。

本発明者はこれら従来のカルボニル化反応がもつ欠点を克服するために鋭意検討の結果反応液中にハロゲン化アルキル成分の他に微量のヨウ化物塩を存在させることによつて副反応が大

- 5 -

ムカルボニル以外のロジウム化合物について用される。本発明のロジウム成分の非限定的例としては  $RhX_3$  (式中  $X = O_2, Br^-, I^-$ )、 $RhX_3 \cdot 3H_2O$  (式中  $X = O_2, Br^-, I^-$ )、 $Rh_2(OO)_6$ 、 $Rh(OO)X[(O_2H_5)_3M]_2$  (式中  $X = O_2, Br^-, I^-$ ,  $M = P, As, Sb$ )、 $Rh(OO)_2X[(O_2H_5)_3M]$  (式中  $X = O_2, Br^-, I^-$ ,  $M = P, As, Sb$ )、 $HRh(OO)[(O_2H_5)_3P]_3$ 、 $[Rh(O_2H_5)_2O_2]_2$ 、 $K_4Rh_2X_2(SnX_3)_4$  (式中  $X = O_2, Br^-, I^-$ ) 及び特公昭47-3334号公報に記載のロジウム成分などが挙げられる。

従来のカルボニル化反応においては、主反応のカルボニル化反応の他に副反応として水性ガスシフト反応(以下シフト反応と略す)が併発することが知られている(例えば Adv. Organometall. Chem., 17, 255, 1979)。シフト反応は式(1)に示すように一酸化炭素と水が反応して二酸化炭素と水素が生成する。



更にシフト反応で生成した水素によつて、式(2)に示すように反応成分であるアルコールが水

- 4 -

中に抑制され、更に驚くべきことにカルボニル化反応速度が向上することを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明はロジウム成分及びヨウ化アルキル又は臭化アルキルであるハロゲン化アルキル成分を含有する触媒系と、水の存在下、アルコール又はその誘導体を一酸化炭素と反応させてカルボン酸を製造する液相カルボニル化反応において、上記ロジウム・ハロゲン化アルキル触媒系にヨウ化物塩を添加し、その添加によりカルボニル化反応液中のヨウ素イオン濃度を0.5モル/ℓ以上に保つことを特徴とするカルボン酸の製造法を提供するものである。

本発明によつて、従来のカルボニル化の有する上記欠点を大巾に改善することができ、カルボニル化速度を上げ、生産性を向上することができる。又、カルボニル化反応速度は反応液中のロジウム濃度に一次に比例することが知られており(例えば Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 15, (1), 46, 1976)、本発明によれば高

- 6 -

価なロジウム成分の使用量を低減できる。

従来技術のカルボニル化反応もハロゲン化物、例えばヨウ化物の存在下におこなわれる。しかし、ハロゲン化物の大部分は、前記のように実質的にカルボニル化される反応体としてのハロゲン化アルキルとして存在する。即ちハロゲン化物の大部分は、ヨウ化メチルの如き非イオン性の化合物である。イオン性のハロゲン化物としては、一般的にはハロゲン化アルキルの加水分解により系内で生ずるヨウ化水素が主たるものであり、その量は極めて少ない。

この種の反応における先行技術の記載中には、ハロゲン化合物を金属ハライドの形など種々の前駆体で添加し得る旨の内容も見られる。しかし、本明細書の例27、28で示すようにハロゲン源としてヨウ化ナトリウムやヨウ化カリウムを単独で添加した場合は、標準的なヨウ化メチルの場合と同じ加熱時間（加熱開始後70分）内にはカルボニル化反応は進行しなかつた。J. Mol. Catal., 17, 299 (1982)にも系内でヨ

- 7 -

ウの用いられた先行技術は、ロジウム-ヨウ化アルキル触媒系にヨウ化物塩を添加し、カルボニル化反応を促進することに関するものではなかつた。

本発明では、前提とするカルボニル化反応触媒系にとり必須の成分であるロジウムとハロゲン化アルキルの組合せに、更にヨウ化物塩を添加して、反応液中のヨウ素イオン濃度が特別に高められた状態にすることにより、アルコールからカルボン酸への主反応を促進し、又シフト反応などの副反応を抑制する効果を挙げる。

本発明において原料として用いられるアルコール又はその誘導体、触媒として用いられるロジウム化合物、促進剤として不可欠であるハロゲン化アルキル成分については、すでに前提となる先行技術に関連して説明した。

本発明の目的物はカルボン酸であるがしばしば原料のアルコールとエステル化したカルボン酸エステルとして得られる。又特に水を仕込まなくても、反応系内にはこのエステル化により

- 9 -

ウ化メチルを著量生ぜしめることのできないようなヨウ素源（例えばアルカリ金属ヨウ化物）は、この反応の促進剤として機能しない旨の記載がある。

カルボニル化反応の促進剤という見方を離れて、カルボニル化法によるカルボン酸製法に関する他の先行技術を調べてみると、ある種の安定剤を、ロジウム成分を可溶性形態に維持するのに必要な量添加する方法が知られている（特開昭57-134486号公報）。この方法において列挙された多数の安定化剤の中にはアルカリ金属の化合物があり、実施例19としてヨウ化カリウム（0.2モル/ℓ）が分離工程のモデル液に加えられている。この発明ではアルカリ金属塩の添加による00欠乏条件下における溶解ロジウムの減少防止の効果がみられるが、00加圧下のカルボニル化反応に及ぼすヨウ化カリウムの影響については何等言及されていない。

このように、この分野におけるヨウ化カリウ

- 8 -

生ずる水が存在するのが普通である。水の存在下のカルボン酸の製造というのはこのような場合も含むが、水の不存在下にエステルやエーテルがカルボニル化されて酸無水物を生ずる反応は明らかに別反応として区別される。

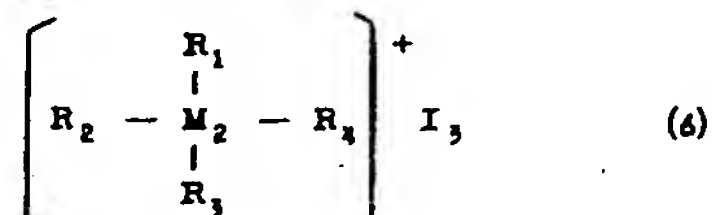
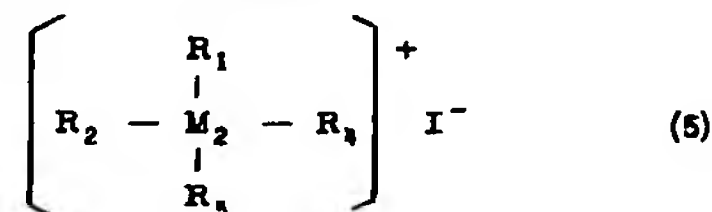
本発明で用いられるヨウ化物塩としては次の(i)及び(ii)に示す化合物などが挙げられる。

i) 式(3)又は(4)で示される金属ヨウ化物塩



（式(3)、(4)中 $M_1$ はn価の金属）

ii) 式(5)又は(6)で示される第V族元素のオニウム型ヨウ化物塩



- 10 -

(式(5)、(6)中 $M_2$ は第V族元素、  
 $R_1 \sim R_4$ は水素、アルキル、アリアル基)

これらの非限定的例としてはLiI, NaI, KI, RbI, CsI, BeI<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, KI<sub>3</sub>, OsI<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>I<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>, OrI<sub>3</sub>, MnI<sub>2</sub>, LiI·3H<sub>2</sub>O, MgI<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>I, N(OH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I, N(O<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I, NH<sub>3</sub>OH<sub>3</sub>I, PH<sub>3</sub>I, P(OH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I, P(O<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I, P(O<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>OH<sub>3</sub>I, AsH<sub>3</sub>I, As(OH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I, As(O<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I, As(O<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>OH<sub>3</sub>Iなどが挙げられる。

ヨウ化水素自体はイオン性のヨウ素を含むものであり、又従来技術においても反応液中に存在するものであるが、アルコール誘導体と反応してヨウ化アルキルをつくる平衡反応があるので、ヨウ化水素だけを微量添加しても反応液中のヨウ素イオン濃度を高めることはできない。

又ヨウ化アルミニウムは、反応液中でカルボン酸と反応してアルミニウムのカルボン酸塩とヨウ化水素に変化し、反応液中でヨウ化物塩として存在しヨウ素イオン濃度を高く保つことができないので不適当である。

-11-



(式中 $M_5$ は第V族元素、 $R_1 \sim R_3$ は水素、アルキル、アリアル基)

ト) その他の金属化合物

陽イオン成分として金属を用いる場合、アルミニウム及び鉄族の遷移金属以外のものから選ぶべきであることは金属ヨウ化物の選定について説明した通りである。前駆体の陽イオン成分の非限定的な例としては次のものが挙げられる。

LiOH, KOH, NaOH, Rb(OH), Cs(OH),  
 Be(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>,  
 LiOAc, KOAc, Be(OAc)<sub>2</sub>,  
 Li, K, Na,  
 Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BeO, MgO,  
 NH<sub>3</sub>, NMe<sub>3</sub>, NPh<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>,  
 AsMe<sub>3</sub>, BPh<sub>3</sub>。

本発明においてはこれら陽イオン成分の存在により0.3モル/ℓ以上のヨウ素イオンが、安

-13-

又、鉄族の遷移金属(Pb, Co, Ni)イオンはシフト反応を促進する作用があるので、これらの金属の塩は好ましくない。

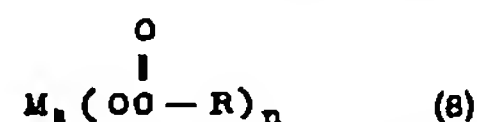
ヨウ化物塩は、反応条件下でこれをつくることのできるような前駆体の形で反応系内に仕込んでもよい。これらヨウ化物塩前駆体のうち、ヨウ素成分はヨウ化水素及び系内でヨウ化水素に変わり得るヨウ化アルキルなどのヨウ化物であり、陽イオン成分としては次の(イ)～(ト)に示すものが挙げられる。

ハ) 式(7)で示される金属水酸化物



(式中 $M_3$ はn価の金属)

ニ) 式(8)で示されるカルボン酸塩



(式中 $M_4$ はn価の金属、Rは水素、アルキル、アリアル基)

ホ) 金属単体、金属酸化物

ヘ) 式(9)で示される第V族の三価化合物

-12-

定なヨウ化物塩の形で反応系内に存在し得る。

本発明に従つてカルボニル化反応はロジウム成分及びハロゲン化アルキル成分及びヨウ化物塩を含む触媒系の存在下反応成分と一酸化炭素とを以下に述べる適当な温度、適当な圧力下に反応させてカルボン酸又はそのエステルを得ることができる。

反応液中のロジウム成分は $10^{-4}$ モル/ℓ乃至 $10^{-1}$ モル/ℓ、好ましくは $10^{-3}$ モル/ℓ乃至 $5 \times 10^{-2}$ モル/ℓで用いられる。

反応液中のハロゲン化アルキル成分は $10^{-2}$ モル/ℓ乃至10モル/ℓ好ましくは $10^{-1}$ モル/ℓ乃至2モル/ℓの範囲で用いられる。

ヨウ化物塩の添加量は、反応液中のヨウ素イオン濃度0.3モル/ℓ以上ヨウ化物塩の飽和溶解量までの量で自由に選べるが、好ましくは0.5モル/ℓ以上の固体が析出しない範囲の量で用いられる。

反応系内の水分は、反応系内でハロゲン化アルキルのカルボニル化により生じたハロゲン化

-14-



アシルから目的物のカルボン酸を生じさせるために必須の成分であり、これに伴つて生ずるハロゲン化水素は、原料のアルコールとの反応でハロゲン化アルキルに戻り水が再生される。

ヨウ化物塩を加えない従来技術においても水の存在がカルボン酸の生成を促進することは知られていた（特公昭47-3334号公報、10欄13行、15欄6行）。しかし、反応液中水分濃度の増大はカルボニル化反応速度だけでなく同時に $\text{CO}_2$ 、 $\text{OH}_4$ の生成など副反応をも著しく増大させる（表2参照）。

本発明においても水の必要性やその影響に関する上記の事実はそのままあてはまり、又アルカリ金属ヨウ化物塩の如き水溶性のヨウ化物を所望濃度で系内に保つためにも水分の存在が役立つ。そのための水の所要量は組成により異なるが酢酸メチル中では通常1モル/ℓ以上である。カルボニル化速度の増大効果自体についていえば、水分1モル/ℓ以下の場合にも認められるが（例21）、この場合は反応混合

-15-

らかに有利である。

又、従来と同様の水分濃度において反応させるときはカルボニル化反応速度を増し、又シフト反応を抑制することができる。

本発明で用いられる水分濃度は通常1モル/ℓ以上である。固体を析出させない水分濃度は、反応液組成と、ヨウ化物塩の種類、添加量により異なり、例21のような高メタノール（事実上酢酸メチルとして存在）濃度の場合は比較的高いが、低メタノールの場合は1モル/ℓで十分均一溶液を保つ。多い方は従来法と同様の範囲（通常20モル/ℓ程度迄）である。大きなカルボニル化反応とシフト反応抑制の見地から5-10モル/ℓの範囲は、特に好ましい水濃度である。

反応温度は50℃乃至300℃、好ましくは100℃乃至240℃の範囲で用いられる。

反応圧力は一酸化炭素分圧で0.05 atm乃至1000 atm、好ましくは0.5 atm乃至300 atm、より好ましくは0.5 atm乃至100 atmで用いら

-17-

物中（冷却後）に、固形物が存在する。

ヨウ化物塩の添加によるカルボニル化反応速度の増大効果は第1図に示すように広い水分濃度にわたつて認められる。図の矢印Aで例示するように、ヨウ化物塩約0.6モル/ℓを添加すると、ヨウ化物塩無添加、水濃度10モル/ℓのとき得られるものと同程度の反応速度を保つたまま水濃度を約5モル/ℓ迄減らせる（後記する表-2及び表-8参照）。メタノール濃度が異なる場合も傾向は同じである（矢印B、後記する表-10参照）。

カルボニル化によるカルボン酸製造反応液中の水分濃度は通常20モル/ℓ程度まで、例えば8-11モル/ℓ（15-20重量%、特公昭55-33428号公報11欄14行）が用いられてきたが、上述のように、低目の水分で反応を進行できることは、反応の選択性を高める（シフト反応による $\text{CO}_2$ 、 $\text{OH}_4$ などの副生抑制）点で有利である他、精製工程における水分分離のエネルギー消費を小さくする点からも明

-16-

れる。

反応成分のアルコール又はその誘導体は、本質的には特公昭47-3334号公報など先行技術と同じものが使え、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール及びイソブタノール、セブチルアルコールなどの1乃至20個の炭素原子を有する1級、2級又は3級の脂肪族アルコール、及び6乃至20個の炭素原子を有する芳香族、脂環族のヒドロキシ化合物、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの2乃至20個の炭素原子を有する多価アルコール群などが例示される。これらアルコールのエステル、エーテル、ハライドも、本発明の出発物のアルコール誘導体として用いられる。

本発明は、これらのアルコールが反応液中に広い範囲の濃度で存在する場合に適用することができる。反応液中のアルコールはカルボン酸、ハロゲン化水素、及び水の作用により、系内ではカルボン酸エステル、ハロゲン化アルキルと

-18-

相互に変換している。従つて反応液中のアルコール濃度はこれら誘導体を含めた三者の合計量として把握することができ、先に挙げた特開昭57-134436号公報においても、「不安定なメチル基」としてメタノール+ヨウ化メチル+酢酸メチルの濃度が示されており、その値は1.44モル/ℓである（全ヨウ化物濃度1.40モル/ℓと対比させると、その大部分はヨウ化メチルであることがわかる。）。

このような1モル/ℓ前後のアルコール（誘導体を含む）濃度は、連続的なカルボン酸の製造法において最も普通に用いられる濃度であるが、以下に示す具体例においては試験的なバッチ反応と、反応液及びガスの分析によりカルボニル化反応速度及び副反応速度の変化を容易に求める都合で、これより高いアルコール濃度を用いている。しかし、これらの具体例より低い1モル前後のアルコール濃度の連続法でも本質的な相違はない（このカルボニル化反応はアルコール濃度について0次反応であることが知ら

- 19 -

これらの仕込物を攪拌しながら加熱し、加熱開始後約15分で反応液温度は185℃に達した。その後反応液温度は185℃に維持した。加熱開始後45分から70分までのガス吸収速度を液温度基準で測定し、これに基づいてカルボニル化反応速度を求めた。又加熱開始70分後にオートクレーブを冷却しオートクレーブ内に存在する二酸化炭素及びメタンをガスクロマトグラフィーで定量して二酸化炭素生成速度及びメタン生成速度を算出した。反応終了後の液中の水分濃度は14.6モル/ℓ、ヨウ素イオン濃度（以下 $[I^{\ominus}]_t$ と略す）は、0.033モル/ℓであり、反応速度はヨウ化物塩を添加しない場合には下記の結果を得た。

$$\begin{aligned} \text{カルボニル化速度（以下 } r_{CO} \text{ と略す）} &= 1.96 \text{ モル/ℓ} \cdot \text{h} \\ CO_2 \text{ 生成速度（以下 } r_{CO_2} \text{ と略す）} &= 18.4 \text{ ミリモル/ℓ} \cdot \text{h} \\ OH_4 \cdot \cdot \cdot ( \cdot r_{OH_4} \cdot \cdot ) &= 9.39 \cdot \cdot \end{aligned}$$

#### 例2（水濃度の影響を示す参考例）

例1の仕込化合物のうち、メタノールの一部を酢酸メチルに代えたり、水の仕込量を変えた

- 21 -

れている。）。

次に本発明を比較例及び実施例について説明するが、本発明はこれらの例によつて限定されるものではない。

#### 例1（比較例）

メタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法においてロジウム成分とヨウ化メチルより成る基本触媒系のみを用い、添加されたヨウ化物塩の存在しない場合の例として次の実験を行なった。

ハステロイB製400ml攪拌式オートクレーブに下記の表1に示す化合物を仕込み（全体で107ml）、一酸化炭素を40kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。

表 1

化合物	仕込み量
$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	0.24ミリモル
$H_2O$	1.02モル
$CH_3OH$	1.24 "
$CH_3I$	0.080 "
$CH_3COOH$	0.59 "

- 20 -

りして反応系内の水濃度を変化させた実験をおこなった。ロジウム化合物、ヨウ化メチルは例1と変わらず、酢酸仕込量を調節して全仕込量は107mlに保った。反応方法も例1に準じたが、ガス吸収速度をガス温度基準で測定し、加熱開始70分後にオートクレーブを100℃まで空冷しその後氷水で冷却した点が異なる。

結果は表2に示すように $r_{CO}$ は系内の水分濃度にほぼ比例して増加するが、水分の多い領域ではシフト反応により生ずる $CO$ 、 $CH_4$ が著しく増えることがわかる。尚、水分が多い場合はヨウ素イオン濃度も増すが、ヨウ化物塩の添加のない場合は通常0.1モル/ℓ以下であり、水分が著しく多い場合でも0.2モル/ℓ以下にとどまっている。尚表2のデータに基づき、水分濃度とカルボニル化反応速度との関係を図示したものが第1図の線1である。

- 22 -

表 2

水分濃度 (反応終了時)	$\tau_{CO}$	$\tau_{CO_2}$	$\tau_{OH_4}$	$[I^{\ominus}]_f$
モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	モル/ℓ
0.7	0	0.75	0	0.003
5.9	0.82	3.65	1.72	0.008
7.3	1.15	6.02	3.43	0.011
11.0	1.63	13.85	7.27	0.027
14.6	2.03	21.29	10.28	0.059
22.8	2.61	36.99	17.86	0.175

尚、例1と同様の反応方法で水分濃度を変えた場合も表3に示す如くほぼ同様の結果が得られた。急冷した場合はソフト反応の起る量はやや減少するがやはり水分濃度につき1次以上の増加を示す。

表3と比較すると表2のデータは $[I^{\ominus}]_f$ も高目に出ていることがわかる。これはゆつくりした冷却中にHIを生ずる反応が起つたためと考えられる。従つて反応液中のヨウ素イオン濃度

-25-

表 4

例	LiI 添加量	$\tau_{CO}$	$\tau_{CO_2}$	$\tau_{OH_4}$	$[I^{\ominus}]_f$
	モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	モル/ℓ
3	0.318	2.15	7.38	1.85	0.324
4	0.620	2.53	6.43	1.53	0.622
5	0.847	2.49	6.15	1.51	0.833

ヨウ化リチウム無添加の場合(例1)に比べてカルボニル化速度はヨウ化物塩の濃度に比例的にふえ(増加割合0.45モル/ℓ・h・ヨウ化物塩モル/ℓ、水分補正前0.79)副反応は少量の添加でも著しく( $\tau_{CO_2}$ で半分以下、 $\tau_{OH_4}$ で $\frac{1}{5}$ に)抑制されている。

例6~9

反応原料液にNaIを添加した以外は例1と同様の実験を行ない表5に示す結果を得た。

-25-

を正確に知るためには、例えば少量サンプルの急冷などの方法をとるのがよい。

表 3

水分濃度 (反応終了時)	$\tau_{CO}$	$\tau_{CO_2}$	$\tau_{OH_4}$	$[I^{\ominus}]_f$
モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	モル/ℓ
10.96	1.67	10.28	6.46	0.014
14.60	1.96	18.38	9.39	0.033
18.06	2.10	23.31	12.12	0.046
20.66	2.63	25.46	13.58	0.066

例3~5

表4に示す量のヨウ化リチウム $LiI \cdot 3H_2O$ を添加して、例1と同様の反応をおこなつた。結晶水のため反応系内の水分が増えているので表3のデータに基づく1次補正で例1と同濃度の水分の場合に換算した結果を表4に示す。

-24-

表 5

例	NaI 添加量	$\tau_{CO}$	$\tau_{CO_2}$	$\tau_{OH_4}$	$[I^{\ominus}]_f$
	モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	モル/ℓ
6	0.310	2.10	7.19	1.83	0.308
7	0.656	2.27	7.45	1.66	0.796
8	1.251	2.50	6.13	1.07	1.492
9	2.444	3.06	5.96	1.96	2.292

ヨウ化ナトリウムを添加することによるカルボニル化反応の比例的促進効果(増加割合0.42, 単位は前と同じ)がみられ、又LiIの場合と同様少量でも副反応が抑制されている。

尚、ヨウ化メチルも添加しない場合はNaIを入れてもカルボン酸が得られない(例27参照)。  
例10~13

反応原料液にヨウ化カリウムを添加した以外は例1と同様の実験を行ない表6に示す結果を得た(・は測定値なし)。

-26-

表 6

例	KI 添加量	$r_{00}$	$r_{00_2}$	$r_{OH_1}$	$[I^{\ominus}]_f$
	モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	モル/ℓ
10	0.325	2.10	9.88	2.45	0.326
11	0.612	2.26	7.48	1.94	0.601
12	1.245	2.38	6.51	1.46	*
13	2.512	2.68	6.77	3.06	*

ヨウ化カリウムを添加することにより、カルボニル化反応が比例的に促進され（増加割合 0.27）、添加量が少量でも副反応が抑制されていることがわかる。

例 14 ~ 17

反応原料液に  $NH_4I$  を添加した以外は例 1 と同様の実験を行ない表 7 に示す結果を得た。

表 7

例	$NH_4I$ 添加量	$r_{00}$	$r_{00_2}$	$r_{OH_1}$	$[I^{\ominus}]_f$
	モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	モル/ℓ
14	0.329	2.13	9.53	2.61	0.335
15	0.645	2.35	8.06	2.09	*
16	1.243	2.53	8.23	1.97	1.199
17	2.492	3.21	12.47	3.75	2.500

ヨウ化アンモニウムの添加によつてカルボニル化反応が促進され（増加割合 0.50）、少量でも副反応が抑制されている（多すぎるとかえつて  $r_{00_2}$ 、 $r_{OH_1}$  が少しふえる）。

例 18

メチルトリフエニルホスホニウム・ヨージド  $[OH_3(O_6H_5)_3PI]$  を 0.321 モル/ℓ 添加して、例 1 と同様の反応をおこなつた。 $r_{00}$  は 2.11 モル/ℓ・h で、副反応速度は  $r_{00_2}$  8.54、 $r_{OH_1}$  1.60（いずれもミリモル/ℓ・h）であつた。

-27-

例 19

ヨウ化マグネシウム  $MgI_2$  を 0.612 モル/ℓ 添加して例 1 と同様の反応をおこなつた。 $r_{00}$  2.17 モル/ℓ・h、 $r_{00_2}$  7.77、 $r_{OH_1}$  1.89（ミリモル/ℓ・h）、 $[I^{\ominus}]_f$  0.613 モル/ℓ であつた。

例 20

反応原料液にヨウ化亜鉛を 0.610 モル/ℓ 添加した以外は例 1 と同様の実験を行なつた。

$r_{00}$  は 2.10 モル/ℓ・h、 $[I^{\ominus}]_f$  0.660 モル/ℓ であつた。

例 21 ~ 26

反応原料液にヨウ化ナトリウムを添加した以外は例 2 と同様の実験を繰り返し表 8 に示す結果を得た。尚表 8 のデータに基づいて水分濃度とカルボニル化反応速度との関係を図示したものが、第 1 図の線 II である。

-29-

-28-

表 8

例	NaI 添加量	水分濃度 (反応終了後)	$[I^{\ominus}]_f$	$r_{00}$	$r_{00_2}$	$r_{OH_1}$	$T_1$	$T_2$	$T_3$
	モル/ℓ	モル/ℓ	モル/ℓ	モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	%	%	%
21	0.600	0.7	0.581	0.63	0.81	0	8	108	1
22	0.645	5.9	0.641	1.49	2.01	0	182	56	0
23	0.627	7.2	0.613	1.63	2.74	0.06	142	46	17
24	0.646	10.9	0.640	1.90	5.29	0.48	117	39	66
25	0.653	13.9	0.654	2.25	10.57	1.86	111	50	181
26	0.704	22.9	0.780	3.07	21.67	7.01	118	59	39

-30-

-270-



$r_1$  は表 2 の相当する水濃度での  $r_{00}$  を 100 としたときの比率であり、ヨウ化物塩無添加の場合はほとんど反応しなかつた水 0.7 モル/ℓ の場合にはきわめて大きな比率になるのをはじめ、低水分の場合に NaI 添加効果が大きい。  $r_2$  及び  $r_3$  はそれぞれ  $r_{00_2}$  及び  $r_{0H_4}$  について同様表 2 の値と比較した値であり、シフト反応抑制効果がみられ、特に低水分の場合に著しい。

#### 例 27, 28 (比較例)

ヨウ化メチルを加えずに下記のヨウ化物塩を添加した以外は例 1 と同様の実験を繰り返し表 9 に示す結果を得た。

表 9

例	ヨウ化物塩	添加量 ミリモル	$r_{00}$	$r_{00_2}$	$r_{0H_4}$
			モル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h	ミリモル/ℓ・h
27	NaI	69.8	0	6.46	0
28	KI	66.1	0	5.80	0

例 1 と比べてハロゲン源としてヨウ化ナトリウム又はヨウ化カリウムを単独使用した場合は、

— 31 —

上記データ (表 10) に基づいて、水分濃度とカルボニル化反応速度との関係を図示したものが第 1 図の線 IV である。尚線 III は NaI を添加せずに例 29 ~ 31 と同様低メタノール濃度で反応をおこなったときの結果を図示したものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の反応及び比較例の反応に於ける水分濃度 ( $[H_2O]_f$ ) とカルボニル化反応速度 ( $r_{00}$  モル/ℓ・h) の関係を例示する図である。

出願人代理人 古 谷 肇

カルボニル化反応の進行は全く認められなかつた。

#### 例 29 ~ 31

メタノールと酢酸メチルの合計仕込量を 0.51 モルに減らし、表 10 の量の NaI を添加して例 21 ~ 26 と同様の実験をおこなつた。  $RhO_4 \cdot 3H_2O$  0.24 ミリモル、ヨウ化メチル 0.080 モルは変えず、水と酢酸の添加量は全量を 107 ml になるようにすることも同様である。加熱時間は未反応原料が 0.6 ~ 0.8 モル/ℓ 残るようにした (51 ~ 60 分)。

結果は表 10 の通りである。

表 10

例	NaI 添加量	水濃度 (反応終了後)	$[I^-]_f$	$r_{00}$	$r_1$
	モル/ℓ	モル/ℓ	モル/ℓ	モル/ℓ・h	%
29	1.24	4.0	1.25	2.25	128
30	1.24	8.5	1.28	2.60	115
31	1.38	15.7	1.43	3.07	132

(註)  $r_1$  は同一水濃度で NaI を添加しない場合の  $r_{00}$  を 100 とした時の比

— 32 —

